

51

Int. Cl. 2:

C 08 G 18/18

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 28 12 256 A 1

11

Offenlegungsschrift 28 12 256

21

Aktenzeichen:

P 28 12 256.7

22

Anmeldetag:

21. 3. 78

43

Offenlegungstag:

4. 10. 79

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung:

Katalysator für das Polyisocyanatpolyadditionsverfahren

71

Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen

72

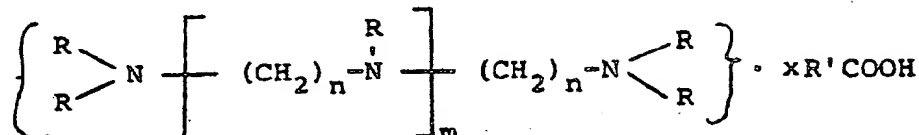
Erfinder:

Haas, Peter, Dr., 5657 Haan; Blahak, Johannes, Dr., 5000 Köln;
Meiners, Hans-Joachim, Dr.; Mormann, Werner, Dr.;
Kleimann, Helmut, Dr.; 5090 Leverkusen; Sommerfeld, Claus, Dr.,
5000 Köln

DE 28 12 256 A 1

Patentansprüche

1. Katalysatoren für das Polyisocyanat-Polyadditions-
verfahren der allgemeinen Formel



- 5 in welcher
die Gruppen R gleich oder verschieden sind und für
Alkylreste mit 1 bis 5 C-Atomen stehen,

m eine ganze Zahl zwischen 1 und 7 bedeutet,

die ganzen Zahlen n gleich oder verschieden sind und für
10 2 oder 3 stehen,

x eine Zahl im Bereich zwischen 0,05 (m+2) und 0,75
(m+2) darstellt und

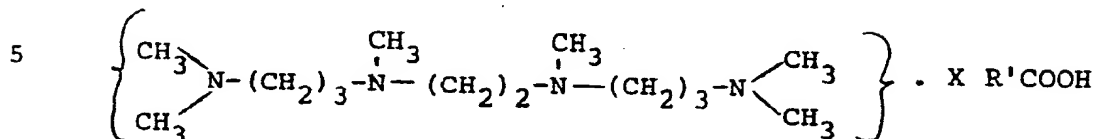
R' einen aliphatischen Rest mit 1 bis 25 C-Atomen
bedeutet, welcher gegebenenfalls verzweigt ist und
15 gegebenenfalls olefinische Doppelbindungen enthält.
2. Katalysatoren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß
R für eine Methylgruppe steht,
n die Zahl 2 bedeutet und
20 m eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 darstellt.

- 15 -

. 2 .

3. Katalysatoren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß
m für die Zahlen 2 oder 3 steht.

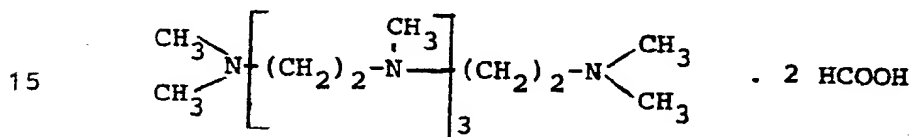
4. Katalysatoren nach Anspruch 1 der Formel



in welcher X und R' die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen.

5. Katalysatoren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß X einen Wert zwischen 0,15 (m+2) und 0,5 (m+2) besitzt.
6. Katalysatoren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß R' für Wasserstoff oder eine Methylgruppe steht.

7. Katalysator der Formel



8. Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls zellförmigen Polyurethankunststoffen durch Umsetzung von
- Polyisocyanaten mit
 - höhermolekularen Verbindungen mit mindestens 2 gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen sowie gegebenenfalls

- 16 -

.3.

- c) Kettenverlängerungsmitteln, in Gegenwart von
 - d) tertiären Aminen als Katalysatoren, gegebenenfalls unter Mitverwendung von
 - e) Treibmitteln, Stabilisatoren und weiteren an sich bekannten Zusatzstoffen,
- 5

dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente d) Katalysatoren gemäß Anspruch 1-7 eingesetzt werden.

. 4 .

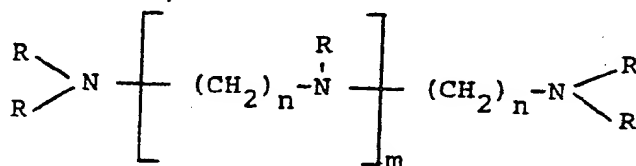
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk
Sft/bc

Katalysator für das Polyisocyanatpolyadditionsverfahren

Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige Katalysatoren auf Basis linearer Polyamine mit mindestens 3 tertiären Stickstoffatomen für die Herstellung von Polyurethankunststoffen (vorzugsweise von Polyurethanschäumstoffen). Kennzeichnend für die erfindungsgemäßen Katalysatoren ist, daß ein Teil der tertiären Stickstoffatome durch aliphatische Carbonsäuren neutralisiert ist.

In der DE-Offenlegungsschrift 26 24 527 wird ein Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls zellförmigen Polyurethankunststoffen beschrieben, in welchem als Katalysatoren für die Polyisocyanat-Polyadditionsreaktion Verbindungen der allgemeinen Formel



- 7 -

. 5.

- eingesetzt werden, in welcher
- die Gruppen R gleich oder verschieden sind und für Alkylreste mit 1 bis 5 C-Atomen stehen,
- m eine ganze Zahl zwischen 2 und 7 bedeutet und
- 5 die ganzen Zahlen n gleich oder verschieden sind und für 2 oder 3 stehen.

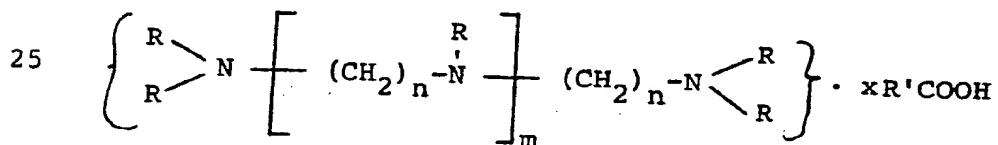
- Aminkatalysatoren dieser Art beschleunigen vorteilhafterweise sowohl die Treibreaktion als auch die Vernetzungsreaktion bei der Herstellung von Polyurethanschaumstoffen
- 10 in optimal aufeinander abgestimmter Weise. Mit Hilfe dieser Katalysatoren hergestellte Produkte haben gleichmäßige Materialeigenschaften, insbesondere eine einwandfreie Porenstruktur und einen geringen Schrumpf. Außerdem sind die Katalysatoren geruchsfrei.
- 15 Für bestimmte Anwendungszwecke (insbesondere das Ausschäumen komplizierterer Formteile) haben aber Polyurethansysteme, welche mit den Aminen gemäß DE-Offenlegungsschrift 26 24 527 katalysiert sind, eine zu kurze Startzeit, insbesondere wenn in der Rezeptur reaktive Poly-
- 20 isocyanate auf Basis phosgenierter Anilin/Formaldehyd-Kondensationsprodukte eingesetzt werden. Aus der DE-Offenlegungsschrift 23 57 859 ist es bekannt, die Aktivität von tertiären Aminkatalysatoren durch Salzbildung mit bestimmten in α -Stellung substituierten Carbonsäuren
- 25 zu reduzieren. Wie sich in der Praxis herausstellte, bewirken derartige Salze von tertiären Aminen zwar eine

- 2 -
 . 6 .

Verlängerung der Startzeit, führen jedoch zu einer technisch unerwünschten Verlängerung der Abbindezeit bzw. der Entformungszyklen, wobei die Schäume häufig auch kollabieren. Außerdem stören in vielen Fällen die bei
 5 der thermischen Zersetzung der α -substituierten Carbonsäuren freiwerdenden Zersetzungsprodukte.

Obwohl in der DE-Offenlegungsschrift 23 57 859 ausgeführt wird, daß unsubstituierte Carbonsäuren wie beispielsweise Essigsäure für die Einstellung der katalytischen Aktivität
 10 von tertiären Aminen ungeeignet sind, wurde nunmehr überraschenderweise gefunden, daß man Verschäumungskatalysatoren mit der gewünschten optimalen Kombination von Eigenschaften (Verzögerung der Startzeit des Reaktionsgemisches, ohne daß die Entformungszeit zu sehr verlängert
 15 wird) erhält, wenn man lineare, tertiäre Stickstoffatome enthaltende Polyamine, wie sie beispielsweise in der DE-Offenlegungsschrift 26 24 527 beschrieben werden, mit 5 bis 75 %, vorzugsweise 15 bis 50 %, der äquivalenten Menge einer aliphatischen Carbonsäure, welche 1 bis 25, vorzugs-
 20 weise 1 bis 18, C-Atome enthält, teilweise in die Salzform überführt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Katalysatoren für die Polyisocyanat-Polyadditionsreaktion der allgemeinen Formel



- A -

. 7.

in welcher
die Gruppen R vorzugsweise gleich oder auch verschieden
sind und für Alkylreste mit 1 bis 5, vorzugsweise 1 oder
2 C-Atomen, besonders bevorzugt für Methylgruppen, stehen,
5 m eine ganze Zahl zwischen 1 und 7, vorzugsweise zwischen
2 und 4, besonders bevorzugt die Zahl 3, bedeutet,
die ganzen Zahlen n gleich oder verschieden sind und für
2 oder 3 stehen,
x eine Zahl im Bereich zwischen 0,05 (m+2) und 0,75 (m+2),
10 vorzugsweise zwischen 0,15 (m+2) und 0,5 (m+2), darstellt
und
R' einen aliphatischen Rest mit 1 bis 25, vorzugsweise
1 bis 18, C-Atomen bedeutet, welcher gegebenenfalls ver-
zweigt ist und gegebenenfalls olefinische Doppelbindungen
15 enthält.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Her-
stellung von gegebenenfalls zellförmigen Polyurethankunst-
stoffen durch Umsetzung von

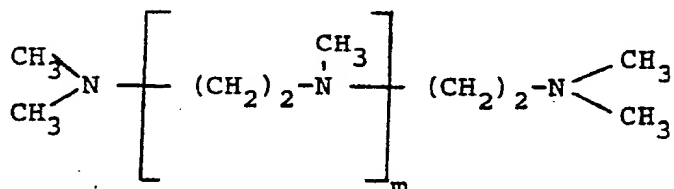
- a) Polyisocyanaten mit
- 20 b) höhermolekularen Verbindungen mit mindestens 2 gegen-
über Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen
sowie gegebenenfalls
- c) Kettenverlängerungsmitteln, in Gegenwart von
- d) tertiären Aminen als Katalysatoren, gegebenenfalls un-
25 ter Mitverwendung von
- e) Treibmitteln, Stabilisatoren und weiteren an sich be-
kannten Zusatzstoffen,

- 5 -

. 8 .

welches dadurch gekennzeichnet ist, daß als Komponente d) die erfindungsgemäßen Katalysatoren eingesetzt werden. Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Komponenten a, b, c und e werden im Detail in der DE-Offenlegungsschrift 26 24 527 beschrieben. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt werden als Polyisocyanatkomponente die technischen Polyisocyanatgemische eingesetzt, welche durch Phosgenierung von Anilin-Formaldehyd-Kondensationsprodukten erhalten werden und im wesentlichen 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat neben geringen Mengen an 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat sowie höheren Homologen enthalten. Bevorzugte höhermolekulare Polyhydroxylverbindungen sind Polyäther mit einem Molekulargewicht von 800 bis 10000, vorzugsweise von 1000 bis 6000, welche durch Anlagerung von Äthylenoxid und/oder Propylenoxid an difunktionelle und/oder trifunktionelle Startermoleküle wie Propylenglykol und Trimethylolpropan erhalten werden.

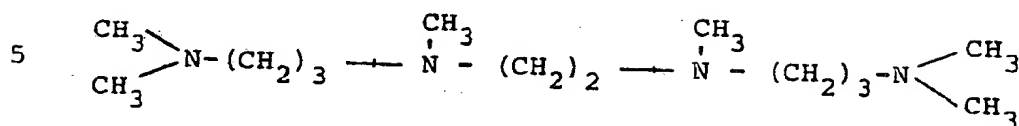
Auch die Herstellung der den erfindungsgemäßen Katalysatoren zugrundeliegenden linearen Polyamine mit tertiären Stickstoffatomen wird in der DE-Offenlegungsschrift 26 24 527 ausführlich beschrieben. Besonders geeignet sind erfindungsgemäß Polyamine der Formel



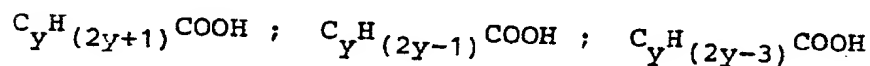
- 8 -

. 9.

in welcher
 m eine ganze Zahl zwischen 1 und 4, besonders bevorzugt
 die Zahlen 2 oder 3 darstellt
 sowie das Tetramin der Formel



Diese Polyamine werden erfindungsgemäß mit einer solchen
 Menge einer aliphatischen Carbonsäure umgesetzt, daß 5
 bis 75 %, vorzugsweise 15 bis 50 %, der tertiären Stick-
 stoffatome neutralisiert werden. Bevorzugt werden für
 10 diesen Zweck erfindungsgemäß Carbonsäuren der Formeln



eingesetzt, in welchen
 y für eine Zahl zwischen 0 und 24, vorzugsweise zwischen
 0 und 17, steht. Bevorzugte Säuren dieser Art sind Amei-
 15 sensäure, Essigsäure und Ölsäure; Ameisensäure ist erfin-
 dungsgemäß besonders bevorzugt.

Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Katalysatoren
 durch Vermischen des Polyamins mit der gewünschten Menge
 an absoluter Carbonsäure bei ca. 10 bis 70°C, besonders be-
 20 vorzugt bei Raumtemperatur, hergestellt; gegebenenfalls
 kann

Le A 18 765

909840/0075

man zwecks rascherer Homogenisierung bei der Neutralisation Wasser oder ein polares organisches Lösungsmittel mitverwenden, vorzugsweise wird jedoch in Abwesenheit von Wasser gearbeitet. Erfindungsgemäß bevorzugt ist es, 5 die erfindungsgemäßen Katalysatoren als 40 bis 80 Gew.-%ige, vorzugsweise 50 bis 70 Gew.-%ige Lösungen in einem niedermolekularen, mehrwertigen Alkohol, speziell Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Triäthylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol oder Triäthylenglykol, ein- 10 zusetzen.

Diese homogenen Lösungen der erfindungsgemäßen Aktivatoren haben eine Viskosität von ca. 400-800 cP bei 25°C und sind somit über die üblichen Mischköpfe gut dosierbar.

Die folgenden Beispiele erläutern das erfindungsgemäße 15 Verfahren. Wenn nicht anders vermerkt, sind Mengenangaben als Gewichtsteile bzw. als Gewichtsprozent zu verstehen.

- 8 -

. 11.

Beispiel 1

Katalysatoren auf Basis von permethyliertem N,N"-Bis-(aminopropyl)-diäthylentriamin (Herstellung: Beispiel 1 von DE-Offenlegungsschrift 26 24 527)

- 5 a) 608 g Permethyl-N,N"-Bis-(aminopropyl)-diäthylentriamin werden mit 180 g wasserfreier Ameisensäure umgesetzt und anschließend mit 320 g Diäthylenglykol homogenisiert. Es resultiert eine wasserhelle Flüssigkeit der Viskosität 480 cP (25°C)
- 10 b) 608 g des Pentamins werden mit 240 g wasserfreier Essigsäure umgesetzt und anschließend mit 350 g Diäthylenglykol homogenisiert. Es resultiert eine wasserhelle Flüssigkeit der Viskosität 490 cP (25°C).
- c) 608 des Pentamins werden mit 1130 g Ölsäure teilneutralisiert und mit 740 g Diäthylenglykol vermischt.
15 Man erhält eine Flüssigkeit der Viskosität 650 cP (25°C).

Beispiel 2

Katalysatoren auf Basis von permethyliertem Tetraäthylenpentamin (Herstellung des Pentamins: analog zu Beispiel 4
20 von DE-Offenlegungsschrift 26 24 527; Ausbeute: 90 % der Theorie; Siedepunkt bei 0,07 mm Hg: 115°C)

- a) 580 g Permethyl-Tetraäthylenpentamin werden mit 170 g
Ameisensäure teilneutralisiert und danach mit 320 g
Diäthylenglykol vermischt. Es resultiert eine leicht
25 gelbe Flüssigkeit der Viskosität 530 cP (25°C).

- 9 -
12.

- b) 580 g Permethyl-Tetraäthylenpentamin werden mit 240 g wasserfreier Essigsäure teilneutralisiert und anschließend mit 350 g Diäthylenglykol vermischt. Man erhält eine leicht gelbe Flüssigkeit der Viskosität 540 cP bei 24°C.
- 5 c) 580 g Permethyl-Tetraäthylenpentamin werden mit 1130 g Ölsäure umgesetzt und danach mit 730 g Diäthylenglykol homogenisiert. Man erhält eine leicht gelbe Flüssigkeit der Viskosität 670 cP bei 25°C.

Beispiel 3

- 10 Katalysatoren auf Basis von permethyliertem Triäthylen-tetramin (Herstellung des Tetramins: Beispiel 4 von DE-Offenlegungsschrift 26 24 527)
- a) In 250 g Permethyl-Triäthylentetramin werden unter Rühren 75 g wasserfreie Ameisensäure eingetropft und anschließend das Gemisch mit 140 g Diäthylenglykol verdünnt. Man erhält eine leicht gelbe Flüssigkeit der Viskosität 500 cP bei 25°C.
- 15 b) In 250 g Permethyl-Triäthylentetramin werden unter Rühren 95 g wasserfreie Essigsäure getropft und anschließend das Gemisch mit 150 g Diäthylenglykol ver-
- 20 setzt. Man erhält eine leicht gelbe Flüssigkeit der Viskosität 480 cP bei 25°C.
- c) Zu 250 g Permethyl-Triäthylentetramin werden 450 g Ölsäure getropft und das Reaktionsgemisch mit 300 g
- 25 Diäthylenglykol homogenisiert. Es resultiert eine leicht gelbe Flüssigkeit der Viskosität 630 cP bei 25°C.

- 10 -

.13.

Beispiel 4

Katalysatoren auf Basis von Permethyl-Diäthylentriamin

- a) Zu 173 g Permethyl-Diäthylentriamin werden unter Rühren 25 g wasserfreier Ameisensäure getropft und das Produkt anschließend mit 85 g Diäthylenglykol verdünnt. Man erhält eine wasserhelle Flüssigkeit der Visk. 480 cP bei 25°C.
- b) In 173 g Permethyl-Diäthylentriamin werden unter Rühren 30 g wasserfreier Essigsäure eingetropft und das Produkt anschließend mit 90 g Diäthylenglykol vermischt. Es resultiert eine wasserhelle Flüssigkeit der Viskosität 480 cP bei 25°C.
- c) In 173 g Permethyl-Diäthylentriamin werden unter Rühren 141 g Ölsäure getropft und das Gemisch anschließend mit 135 g Diäthylenglykol homogenisiert. Es entsteht eine wasserhelle Flüssigkeit der Viskosität 590 cP bei 25°C.

15 Beispiel 5

Ein Gemisch, bestehend aus

- 60 Teilen eines Polyäthers der OH-Zahl 830, welcher durch Anlagerung von Propylenoxid an Trimethylolpropan erhalten worden ist,
- 20 40 Teile eines Polyäthers der OH-Zahl 42, welcher durch Anlagerung eines Gemisches aus Propylenoxid und Äthylenoxid an ein Gemisch von Trimethylolpropan und Propylenglykol (Molverhältnis: 3:1) erhalten worden ist,
- 25 1 Teil eines Polysiloxan-Polyalkylenoxid-Blockpolymerisats als Schaumstabilisator,
- 12 Teile Monofluortrichlormethan als Treibmittel und
- 3,5 Teile einer 70 %igen Lösung des Bisformiats von Permethyl-Tetraäthylenpentamin in Diäthylenglykol (Beispiel 2a)
- 30

Le A 18 765

909840/0075

- 14 -
14.

wird mittels eines Zweikomponenten-Dosiermischgerätes mit

5 13,2 Teilen eines technischen Polyisocyanatgemisches, welches durch Phosgenierung eines Anilin-Formaldehyd-Kondensats hergestellt wurde (Viskosität bei 25°C: 120 mPas; NCO-Gehalt: 31 %),

vermischt und das schäumfähige Reaktionsgemisch in eine geschlossene, auf 60°C temperierte Stahlform eingefüllt.
10 Das Reaktionsgemisch beginnt nach 22 Sekunden zu schäumen und bindet bereits nach weiteren 23 Sekunden ab.

Nach einer Entformungszeit von 5 Minuten erhält man ein Integralschaumstoff-Formteil mit hoher Steifigkeit, dessen Gesamtrohdichte 600 kg/m³ bei einer Wandstärke von
15 10 mm beträgt. Das Formteil weist eine einwandfreie, geschlossene Deckschicht auf, die weitgehend aus massivem Material besteht. Zur Mitte des Formteilquerschnitts hin nimmt die Rohdichte kontinuierlich ab.

Wiederholt man das Beispiel unter Verwendung von 3,5 Teilen einer 70 %igen Lösung des reinen Permethyl-Tetraäthylenpentamins in Diäthylenglykol, so beträgt die Startzeit des Reaktionsgemisches 12 Sekunden und die Abbindezeit weitere 20 Sekunden.
20

Beispiel 6

25 100 Teile eines Anlagerungsproduktes von Propylenoxid

- 14 -

15.

an Trimethylolpropan, welches mit Äthylenoxid so modifiziert wurde, daß ein Polyäther mit einer OH-Zahl von 28 und 80 % an endständigen primären Hydroxylgruppen resultiert,

- 5 3,0 Teile Wasser,
 0,27 Teile Diazabicyclo[2,2,2]octan,
 0,2 Gew.-Teile eines Polysiloxans gemäß DE-Auslegeschrift 2 232 525 und
 jeweils
- 10 0,5 Teile der Aktivatoren gemäß Beispiel 2, 3 und 4
 werden mit
- 51,75 Teilen eines Polyisocyanatgemisches (bestehend aus
 20 % 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 65 % 4,4'-
 Diphenylmethandiisocyanat und 15 % an mehrkernigen
15 Polyphenylpolymethylenpolyisocyanaten) vermischt
 und das Reaktionsgemisch in einer offenen Form aufschäumen gelassen.

Bei allen Ansätzen werden die Startzeit, die Steigzeit und die Abbindezeit des Reaktionsgemisches sowie das
20 Raumgewicht des Schaums (DIN 53 420) und dessen Strukturfestigkeit (im Druckversuch gemäß DIN 53 577) bestimmt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

2812256

- 17 -

16.

Tabelle

Katalysator aus Beispiel	Startzeit (sec)	Steigzeit (sec)	Abbindezeit (sec)	Raumgewicht (kg/m ³)	Druckver- such (kPa)
1a	18	75	59	42	5,3
1b	17	73	57	42	5,3
1c	19	69	55	40	5,0
2a	20	80	63	45	5,9
2b	19	77	60	47	5,8
2c	18	80	60	52	7,5
3a	18	72	55	44	5,6
3b	18	76	56	45	5,8
3c	16	71	55	43	5,9
4a	18	70	58	47	5,7
4b	19	71	57	45	5,6
4c	17	73	55	47	5,6
Permethyl- tetraäthylen- pentin (Vergleich)	7	48	34	45	5,9